

549,336

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局(43) 国际公布日:
2004年9月23日(23.09.2004)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2004/081158 A1

(51) 国际分类号⁷: C11C 3/10
(21) 国际申请号: PCT/CN2004/000051
(22) 国际申请日: 2004年1月15日(15.01.2004)
(25) 申请语言: 中文
(26) 公布语言: 中文
(30) 优先权: 03119600.4 2003年3月13日(13.03.2003) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 清华大学
(TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市
海淀区清华园82号信箱, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 杜伟(DU, Wei) [CN/CN];
徐圆圆(XU, Yuanyuan) [CN/CN]; 刘德华(LIU,
Dehua) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园82号信
箱, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 永新专利商标代理有限公司北京办事处(NTD
PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD.,
BEIJING OFFICE); 中国北京市金融大街27号投资
广场A座10层, Beijing 100032 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW

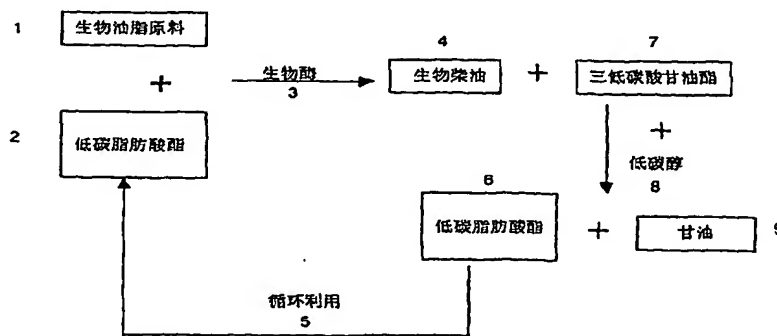
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护):
ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: SYNTHETICAL METHOD OF BIODIESEL FROM OILS AND FATS

(54) 发明名称: 利用油脂原料合成生物柴油的方法



1...BIOLOGICAL OILS AND FATS
2...LOW CARBON FATTY ACID ESTER
3...BIO-LIPASE
4...BIODIESEL
5...RECYCLED TO USE

6...LOW CARBON FATTY ACID ESTER
7...GLYCERINE TRI-(LOW CARBON)
CARBOXYLIC ESTER
8...LOW CARBON ALCOHOL
9...GLYCERINE

(57) Abstract: This invention provides a synthetical method of biodiesel from oils and fats, in this method, low carbon fatty acid ester ROOR' in which R and R' are alkyls with one to four carbons acts as acyl acceptor, transesterification happens with bio-lipase catalyzing the biological oils and fats, the mole rate of low carbon fatty acid ester and the feeds is 3:1~20:1; the by-product glycerine tri-(low carbon) carboxylic ether further reacts with low carbon alcohol R'OH again and obtained said low carbon fatty acid ester which recycled to use in the synthesis of the biodiesel.

[见续页]

WO 2004/081158 A1



(57) 摘要

本发明提供一种利用油脂原料合成生物柴油的方法,该方法以低碳脂肪酸酯 RCOOR' 作为酰基受体,其中 R 和 R' 为具有 1—4 个碳原子的烷基,利用生物酶催化生物油脂进行转酯反应,其中低碳脂肪酸酯与油脂的摩尔比为 3:1~20:1;将副产物三低碳酸甘油酯进一步与低碳醇 $\text{R}'\text{OH}$ 反应又可得到上述的低碳脂肪酸酯,生成的低碳脂肪酸酯可循环用于生物柴油的合成。

利用油脂原料合成生物柴油的方法

技术领域

本发明属于生物油料合成领域,特别是提供了一种利用油脂原料合成生物柴油的方法。

背景技术

由生物油脂原料通过转酯反应生成的长链脂肪酸酯类物质,是一种新型的无污染可再生能源,被称为生物柴油,其燃烧性能可以与传统的石油系柴油媲美。由于生物柴油燃烧后发动机排放出的尾气里有害物质比传统石化柴油降低了 50%,目前生物柴油的研究和应用已经受到了广泛的关注(Hideki Fukuda 等人, Biodiesel fuel production by transesterification of oils, J. Biosci. Bioeng., 2001,92(5):405-416)。

目前生物柴油主要是用化学法生产,即用动植物油脂和一些低碳醇(甲醇或乙醇)在碱或者酸性催化剂作用下进行转酯反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯。化学法制备生物柴油存在如下一些不可避免的缺点:①油脂原料中的游离脂肪酸和水严重影响反应的进行;②甲醇在油脂中溶解性不好,易导致乳化液的形成从而使得后续处理过程复杂;③工艺要求甲醇用量大大超过反应摩尔比,过量甲醇的蒸发回流增大反应过程的能耗。

由于利用生物法合成生物柴油具有反应条件温和、无污染物排放、油脂原料中的游离脂肪酸和少量水并不影响酶促反应等优点,符合绿色化学的发展方向,因而日益受到人们的重视(Yomi Watanabe 等人, Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *candida antarctica* lipase, JAOCS, 2000, 7(4): 355-358)。

在目前所报道的利用生物酶法制备生物柴油的生产工艺中,主要是利用一些低碳醇如甲醇、乙醇等低碳醇作为反应的酰基受体。直接利用这些低碳醇作为反应的酰基受体生产生物柴油,存在如下一些问题:这些低碳醇对酶分子有毒性,从而影响酶的使用寿命;而且,直接用这些低碳醇作为反应的酰基受体生产生物柴油,反应过程中有副产物甘油产生,副产物甘油很容易堵塞固定化酶的孔径,严重影响酶反应活性(Yuji Shimada 等人, Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, 17: 133-142)。

发明内容

本发明的目的在于提供了一种利用油脂原料合成生物柴油的方法,该方法以低碳脂肪酸酯 RCOOR' 为酰基受体,将可再生的生物油脂原料转化生成生物柴油,其中 R 和 R' 为具有 1—4 个碳原子的烷基。在本发明的方法中,分离后的副产物三低碳酸甘油酯进一步与低碳醇 $\text{R}'\text{OH}$ 反应,又可得到上述的低碳脂肪酸酯,生成的低碳脂肪酸酯可循环用于生物柴油的合成。

在本发明中,以低碳脂肪酸酯作为酰基受体,利用生物酶催化油脂原料进行转酯反应合成生物柴油。这些低碳脂肪酸酯与油脂互溶且对酶反应活性没有负面影响。低碳脂肪酸酯与油脂的摩尔比为 3:1~20:1,经 4~20 小时反应后,即生产出生物柴油。反应过程中没有副产物甘油生成,生成的副产物为三低碳酸甘油酯,这些三低碳酸甘油酯对酶反应活性没有负面作用。分离后的副产物三低碳酸甘油酯进一步与低碳醇反应又可得到上述低碳脂肪酸酯,这些三低碳酸甘油酯与低碳醇互溶,该步反应在常规反应条件下容易进行,生成的低碳脂肪酸酯可循环用于生物柴油的合成。

附图说明

图 1 是本发明利用生物油脂原料合成生物柴油的工艺流程图,其中以低碳脂肪酸酯作为酰基受体合成生物柴油。

具体实施方式

在本发明中,所述的低碳脂肪酸酯选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯,以及它们的混合物。

所述的脂肪酶为来源于 *Candida antarctica* 或来源于 *Rhizomucor miehei* 的脂肪酶。优选 Novozym 435、Lipozyme RM 或它们的混合物。

所述油脂为生物油脂,如蓖麻油、菜籽油、大豆油、花生油、玉米油、棉子油、废食用油脂及其它植物油脂、鱼油、猪油及其它动物油脂及藻类油脂等。

低碳脂肪酸酯与油脂的摩尔比为 3:1~20:1,优选为 4:1~14:1。

低碳脂肪酸酯与油脂的反应可以在可自动控温的往复摇床中进行,反应温度为 20℃~60℃,优选 30℃~50℃。

本发明中脂肪酶的用量为油脂质量的 5~30%,反应时间为 4~20 小时,生产出生物柴油和副产物三低碳酸甘油酯。

如附图 1 所示,本发明利用对酶活性没有毒性的低碳脂肪酸酯代替低碳醇直接作为反应的酰基受体生产生物柴油,反应条件温和、反应过程简单易控;而且,反应过程中没有副产物甘油产生,生成的副产物为三低碳酸甘油酯。三低碳酸甘油酯不会堵塞固定化酶孔径,对固定化酶活性没有任何负面作用。反应后将脂肪酶滤出后可直接循环回用,在回复利用中脂肪酶仍可保持高的催化活性;分离后的副产物三低碳酸甘油酯进一步与低碳醇反应又可得到上述低碳脂肪酸酯(该步反应在常规条件下就容易进行),生成的低碳脂肪酸酯可循环用于生物柴油的合成。整个工艺的原料仍然是油脂和价格比较低廉的低碳醇,但直接参与酶反应的是低碳脂肪酸酯,从而有效地避开了低

碳醇和副产物甘油对酶活性的负面作用，大大延长了酶的使用寿命。

实施例

下面通过实施例来进一步说明本发明，但是本发明不限于这些实施例。

实施例 1

将摩尔比为 3: 1 的乙酸甲酯和大豆油（大豆油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 30℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 4 小时后生产出生物柴油 8.5g，生物柴油得率为 88%。

实施例 2

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和大豆油（大豆油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 6 小时后生产出生物柴油 9.2g，生物柴油得率为 95%。

实施例 3

将摩尔比为 20: 1 的乙酸甲酯和大豆油（大豆油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 30℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 8 小时后生产出生物柴油 8.7g，生物柴油得率为 90%。

实施例 4

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和大豆油（大豆油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 30℃后，

加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应, 经 10 小时后生产出生物柴油 9.2g, 生物柴油得率为 95%。

实施例 5

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和大豆油 (大豆油 9.7g) 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 60℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应, 经 6 小时后生产出生物柴油 8.7g, 生物柴油得率为 90%。

实施例 6

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和大豆油 (大豆油 9.7g) 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 5%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应, 经 15 小时后生产出生物柴油 9.2g, 生物柴油得率为 95%。

实施例 7

将摩尔比为 12: 1 的乙酸乙酯和大豆油 (大豆油 9.7g) 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应, 经 8 小时后生产出生物柴油 9.2g, 生物柴油得率为 95%。

实施例 8

将摩尔比为 12: 1 的甲酸甲酯和大豆油 (大豆油 9.7g) 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应, 经 9 小时后生产出生物柴油 9.1g, 生物柴油得率为 94%。

实施例 9

将摩尔比为 12: 1 的丙酸乙酯和大豆油（大豆油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃ 后，加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 12 小时后生产出生物柴油 8.7g，生物柴油得率为 90%。

实施例 10

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和棉籽油（棉籽油为 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃ 后，加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 7 小时后生产出生物柴油 8.9g，生物柴油得率为 92%。

实施例 11

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和菜籽油（菜籽油为 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃ 后，加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 7 小时后生产出生物柴油 9.3g，生物柴油得率为 96%。

实施例 12

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和藻类油脂（藻类油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃ 后，加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 10 小时后生产出生物柴油 8.9g，生物柴油得率为 92%。

实施例 13

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和废食用油（废食用油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40

℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 12 小时后生产出生物柴油 8.5g，生物柴油得率为 88%。

实施例 14

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和猪油（猪油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应，经 10 小时后生产出生物柴油 8.7g，生物柴油得率为 90%。

实施例 15

将摩尔比为 12: 1 的乙酸甲酯和大豆油（大豆油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Lipozyme RM 开始反应，经 12 小时后生产出生物柴油 8.2g，生物柴油得率为 85%。

实施例 16

将摩尔比为 12: 1 的乙酸乙酯和棉籽油（棉籽油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Lipozyme RM 开始反应，经 14 小时后生产出生物柴油 8.1g，生物柴油得率为 84%。

实施例 17

将摩尔比为 12: 1 的甲酸甲酯和废食用油（废食用油 9.7g）装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后，加入基于油脂质量 5%的固定化脂肪酶 Lipozyme RM 开始反应，经 20 小时后生产出生物柴油 7.7g，生物柴油得率为 80%。

实施例 18

将摩尔比为 10: 1 的丁酸甲酯和猪油 (猪油 9.7g) 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应, 经 15 小时后生产出生物柴油 8.7g, 生物柴油得率为 89%。

实施例 19

将摩尔比为 14: 1 的乙酸丁酯和大豆油 (大豆油 9.7g) 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 30℃ 后, 加入基于油脂质量 20% 的固定化脂肪酶 Novozym 435 开始反应, 经 12 小时后生产出生物柴油 9.0g, 生物柴油得率为 91%。

实施例 20

将摩尔比为 10: 1 的丁酸丁酯和大豆油 (大豆油 9.7g) 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入基于油脂质量 5% 的固定化脂肪酶 Novozym 435 和 15% 的脂肪酶 Lipozyme RM 开始反应, 经 15 小时后生产出生物柴油 8.9g, 生物柴油得率为 92%。

实施例 21

将实施例 2 中反应后的脂肪酶直接滤出用于下一批次反应, 其他反应条件同实施例 2, 如此将脂肪酶连续回用 10 次。在第 10 个反应批次中, 反应 6 小时可生产出生物柴油 9.2g, 生物柴油得率仍高达 95%。可见, 脂肪酶在该新工艺中表现出较好的操作稳定性。

实施例 22

将摩尔比为 3: 2 的甲醇与实施例 2 中的副产物三乙酸甘油酯装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至

40℃后，加入基于三乙酸甘油酯质量 0.6%的 NaOH 开始反应，经 4 小时反应后，99%的甲醇转化生成乙酸甲酯，生成的乙酸甲酯经简单蒸馏后可直接循环用于生物柴油的合成。

根据上述实施例，以低碳脂肪酸酯作为酰基受体，在适宜的温度范围下加入油脂质量 5%~30%的来源于 *Candida antarctica* 或来源于 *Rhizomucor miehei* 的固定化脂肪酶(Novozym 435 或 Lipozyme RM)，不同生物油脂原料(蓖麻油、菜籽油、棉籽油、废食用油、大豆油、鱼油、猪油、藻类油脂等)都能被有效转化生成生物柴油。副产物三低碳酸甘油酯进一步与低碳醇反应又可得到上述低碳脂肪酸酯，生成的低碳脂肪酸酯可循环用于生物柴油的合成。

权利要求

- 1、一种利用油脂原料合成生物柴油的方法，其特征在于：以低碳脂肪酸酯 RCOOR' 作为酰基受体，其中 R 和 R' 为具有 1—4 个碳原子的烷基，利用生物酶催化生物油脂进行转酯反应，其中低碳脂肪酸酯与油脂的摩尔比为 3:1~20:1；将副产物三低碳酸甘油酯进一步与低碳醇 $\text{R}'\text{OH}$ 反应又可得到上述的低碳脂肪酸酯，生成的低碳脂肪酸酯可循环用于生物柴油的合成。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，其中反应温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。
- 3、根据权利要求 2 所述的方法，其中反应温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。
- 4、根据权利要求 1 所述的方法，其中反应时间为 4~20 小时。
- 5、根据权利要求 1 所述的方法，其中脂肪酶的用量为油脂质量的 5—30%。
- 6、根据权利要求 1 所述的方法，其中低碳脂肪酸酯与油脂的摩尔比为 4:1~14:1。
- 7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述低碳脂肪酸酯选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、甲酸丁酯，以及它们的混合物。
- 8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述脂肪酶来源于 *Candida antarctica* 和/或 *Rhizomucor miehei*。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述的脂肪酶选自 Novozym 435、Lipozyme RM，以及它们的混合物。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述油脂选自蓖麻油、菜籽油、大豆油、鱼油、猪油、废食用油、藻类油脂，以及它们的混合物。

1/1

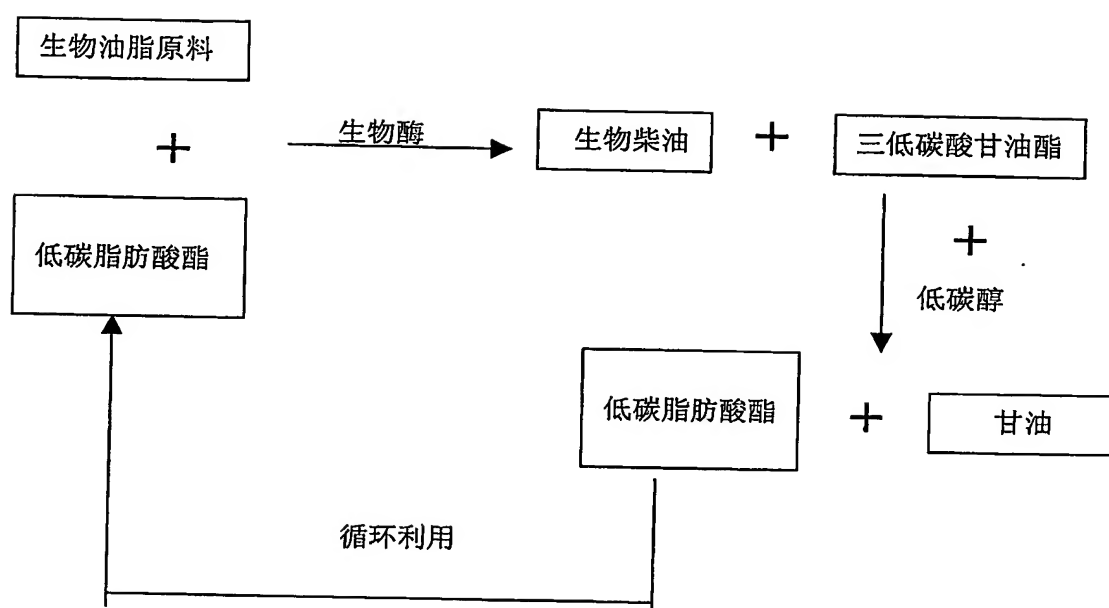


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2004/000051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C11C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C11C,C10G3,C07C67, C12N9,C12P7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CNKI,CPRS,WPI,EPODOC,CA; biodiesel, fatty acid alkyl ester, lipase, transesterification, esterification;

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE10217607 A1(WU W) 31/10/2002	1-10
A	JP2002233393 A(DOKURITSU GYOSEI HOJIN SHURUI SOGO KENKY)20/08/2002	1-10
A	CN1370140 A(BOOCOOCK D G B)18/09/2002	1-10
A	DE10138822 A1 (BERGER B) 06/03/2003	1-10
A	WO0138553 A1(KANSAI CHEM ENG CO LTD) 31/05/2001	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08/04/2004

Date of mailing of the international search report
13 · MAY 2004 (13 · 05 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, CHINA

Authorized officer



Telephone No. (86-10)62084834

Facsimile No. (86-10)62019451

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/000051

DE10217607 A1	31-10-2002	FR2824075 A1	31-10-2002
		TW491890 A	21-06-2002
JP2002233393 A	20-08-2002	NONE	
CN1370140 A	18-08-2002	WO0112581 A1	22-02-2001
		CA2316141 A1	18-02-2001
		AU200065519 A	13-03-2001
		BR200013396 A	30-04-2002
		EP1206437 A1	22-05-2002
		ZA200201238 A	27-11-2002
		JP2003507495T T	25-02-2003
		NZ517447 A	28-03-2003
DE10138822 A1	06-03-2003	DE20113126U U1	22-11-2001
		WO03016442 A1	27-02-2003
WO0138553 A1	31-05-2001	AU200114179 A	04-06-2001

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/000051

A. 主题的分类

IPC7 C11C3/10

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC7 C11C, C10G3, C07C67, C12N9, C12P7

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, CPRS, WPI, EPODOC, CA: biodiesel, fatty acid alkyl ester, lipase, transesterification, esterification;
生物柴油, 脂肪酸甲酯, 酶, 酯化, 转酯反应, 脂肪酸酯

C. 相关文件

类 型*

引用文件, 必要时, 指明相关段落

相关的权利要求

A

DE10217607 A1(WU W) 2002 年 10 月 31 日

1-10

A

JP2002233393 A(DOKURITSU GYOSEI HOJIN SHURUI SOGO KENKY)
2002 年 08 月 20 日

1-10

A

CN1370140 A(戴维·加维·布鲁克·布考克) 2002 年 09 月 18 日

1-10

A

DE10138822 A1 (BERGER B) 2003 年 03 月 06 日

1-10

A

WO0138553 A1(KANSAI CHEM ENG CO LTD) 2001 年 5 月 31 日

1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

08/04/2004

国际检索报告邮寄日期

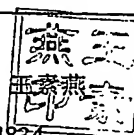
13 · 5月 2004 (13 · 05 · 2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员



电话号码: (86-10)6208.4834

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/000051

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
DE10217607 A1	31-10-2002	FR2824075 A1	31-10-2002
		TW491890 A	21-06-2002
JP2002233393 A	20-08-2002	NONE	
CN1370140 A	18-09-2002	WO0112581 A1	22-02-2001
		CA2316141 A1	18-02-2001
		AU200065519 A	13-03-2001
		BR200013396 A	30-04-2002
		EP1206437 A1	22-05-2002
		ZA200201238 A	27-11-2002
		JP2003507495T T	25-02-2003
		NZ517447 A	28-03-2003
DE10138822 A1	06-03-2003	DE20113126U U1	22-11-2001
		WO03016442 A1	27-02-2003
WO0138553 A1	31-05-2001	AU200114179 A	04-06-2001